

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-184213

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
B32B 15/08
C08F285/00
C08G 18/48
C08L 51/08
C08L 61/06
C08L 63/00
// C08F299/02

(21)Application number : 04-341971

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1992

(72)Inventor : KATAYOSE TERUO
YOKOYAMA HIDEHISA

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURABLE COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition having the excellent dielectric characteristics of a polyphenylene ether and giving cured products excellent in chemical resistance and thermal resistance by compounding a specific grafted polyphenylene ether resin with a specified compound.

CONSTITUTION: This resin composition comprises (A) 98-40 pts.wt. of a grafted polyphenylene ether resin produced by grafting the thermoplastic (co)polymer of an olefinic unsaturated double bond-containing compound (preferably an aromatic vinylic compound such as styrene) to a polyphenylene ether resin (preferably a homopolymer produced by oxidatively polymerizing 2,6-dimethylphenol) and (B) a compound selected from diallyl phthalate, divinyl benzene, triallyl (iso)cyanurate, a polyfunctional (meth)acryloyl compound, a polyfunctional isocyanate compound, an unsaturated polyester, an epoxy resin, a phenolic resin, a polybutadiene resin and/their prepolymers, the total amount of the components A and B being 100 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184213

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	M C S	7442-4 J		
B 3 2 B 15/08	Q			
C 0 8 F 285/00	M Q X	7142-4 J		
C 0 8 G 18/48	N D Z	8620-4 J		
C 0 8 L 51/08	L L T	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-341971

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 片寄 照雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 横山 秀久

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物および硬化性複合材料

(57)【要約】

【目的】 ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を有し、硬化後に優れた耐薬品性と耐熱性を示す新規な硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) ポリフェニレンエーテル樹脂に分子中にオレフィン性不飽和二重結合を一個もしくは二個以上含有する化合物の熱可塑性重合体もしくは共重合体をグラフトしたグラフトポリフェニレンエーテル樹脂、および、(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、多官能性アクリロイル化合物、多官能性ネタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエン系樹脂からなる化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物および/またはそのプレポリマーからなる硬化性樹脂組成物、該組成物を基材に含浸させて得られた複合材料およびそれらの硬化物。該硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) ポリフェニレンエーテル樹脂に分子中にオレフィン性不飽和二重結合を一個もしくは二個以上含有する化合物の熱可塑性重合体もしくは共重合体をグラフトしたグラフトポリフェニレンエーテル樹脂、および、(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエン系樹脂からなる化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物および／またはそのプレポリマーからなる硬化性樹脂組成物であって、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られた硬化樹脂組成物。

【請求項3】(a) ポリフェニレンエーテル樹脂に分子中にオレフィン性不飽和二重結合を一個もしくは二個以上含有する化合物の熱可塑性重合体もしくは共重合体をグラフトしたグラフトポリフェニレンエーテル樹脂、

(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエン系樹脂からなる化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物および／またはそのプレポリマー、並びに(c) 基材からなる硬化性複合材料であって、(a)成分と(b)成分の和を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部であり、かつ(a)、(b)、および(c)成分の和100重量部を基準として(a)+(b)成分が95～10重量部、(c)成分が5～90重量部であることを特徴とする硬化性複合材料。

【請求項4】請求項3記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

【請求項5】請求項4記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬化性樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。さらに本発明は、該樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、および硬化体と金属箔からなる積層体に関する。本発明の樹脂組成物は、硬化後において優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性を示し、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張積層板への応用が試みられている。

【0003】ポリフェニレンエーテルを利用する方法の一つは、硬化性のポリマーやモノマーを配合して用いる方法である。硬化性のポリマーやモノマーと組み合わせることによってポリフェニレンエーテルの耐薬品性を改善し、かつポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を生かした材料を得ることができる。硬化性のポリマーやモノマーとしては、エポキシ樹脂(特開昭58-69046号公報など)、1,2-ポリブタジエン(特開昭59-193929号公報など)、多官能性マレイミド(特開昭56-133355号公報など)、多官能性シアン酸エステル(特開昭56-141349号公報など)、多官能性アクリロイルまたはメタクロイル化合物(特開昭57-149317号公報など)、トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート(特開昭61-218652号公報など)、イソシアネート化合物等、数多くの例が知られている。

【0004】しかしながらポリフェニレンエーテル自体は、成膜性を有していないためこれらの架橋性モノマー、ポリマーと混合しても外観良好なフィルム、シート、プリプレグが得られなかった。さらにポリフェニレンエーテルは、本来耐薬品性をまったく持たないため、たとえ硬化性のポリマーやモノマーを併用してもその改善には自ずと限界があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリフェニレンエーテルに成膜性を付与すると同時にポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を保持し、かつ硬化後において優れた耐薬品性と耐熱性を示す新規な硬化性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明の目的に沿った新規な樹脂組成物を見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

1. (a) ポリフェニレンエーテル樹脂に分子中にオレ

フィン性不飽和二重結合を一個もしくは二個以上含有する化合物の熱可塑性重合体もしくは共重合体をグラフトしたグラフトポリフェニレンエーテル樹脂、および、

(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエン系樹脂からなる化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物および/またはそのプレポリマーからなる硬化性樹脂組成物であって、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として(a)成分が98~40重量部、(b)成分が2~60重量部であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

2. 上記の硬化性樹脂組成物を硬化して得られた硬化樹脂組成物。

3. (a) ポリフェニレンエーテル樹脂に分子中にオレフィン性不飽和二重結合を一個もしくは二個以上含有する化合物の熱可塑性重合体もしくは共重合体をグラフトしたグラフトポリフェニレンエーテル樹脂、(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシ

* アヌレート、トリアリルシアヌレート、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエン系樹脂からなる化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物および/またはそのプレポリマー、並びに(c) 基材からなる硬化性複合材料であって、(a)成分と(b)成分の和を基準として(a)成分が98~40重量部、(b)成分が2~60重量部であり、かつ(a)、(b)、および(c)成分の和100重量部を基準として(a)+(b)成分が95~10重量部、(c)成分が5~90重量部であることを特徴とする硬化性複合材料。

4. 上記の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

5. 上記の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

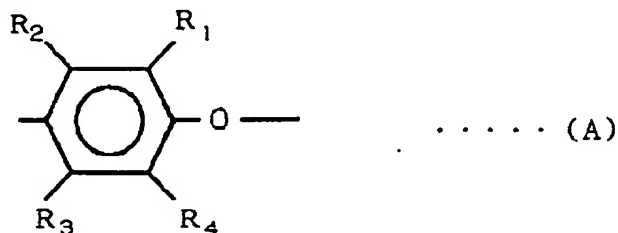
【0007】以下にこの発明を詳しく説明する。本発明において使用されるポリフェニレンエーテルは次の一般式(1)で表される。

【0008】

【化1】



[式中、mは1~6の整数であり、Jは次式Aで表される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり



(ここに、R₁~R₄は各々独立に低級アルキル基、アリール基、ハロゲン基、ハロゲン原子、水素原子を表す。)

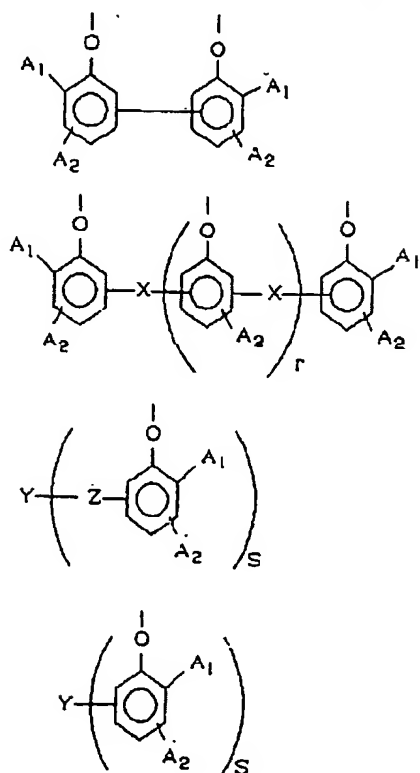
Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは分子中に2~6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能フェノール化合物の残基を表す。]

【0009】一般式AにおけるR₁~R₄の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基等が

挙げられる。ハロアルキル基の例としては、プロモメチル基、クロロメチル基等が挙げられる。ハロゲン原子の例としては臭素、塩素等が挙げられる。

【0010】一般式(1)のQの代表的な例としては、

5
下記化2に4種の一般式で表される化合物群が挙げられ *【0011】
る。 *【化2】



(式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、 X は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、 Y は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、 Z は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し A_2 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 と X 、 A_2 と Y 、 A_2 と Z の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、 r は1～4、 S は2～6の整数を表す。)

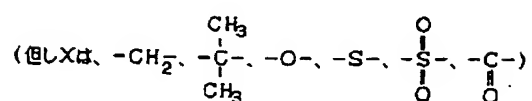
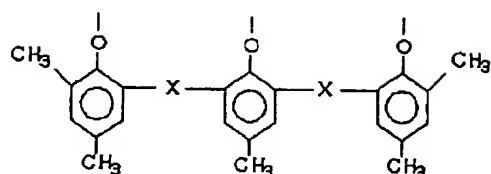
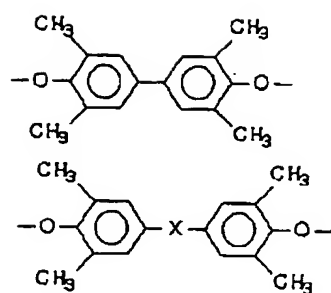
【0012】具体例として、下記化3～化4等が挙げられる。

【0013】
【化3】

(5)

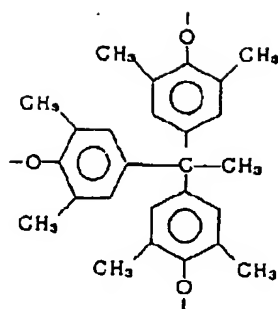
8

7



【0014】

【化4】

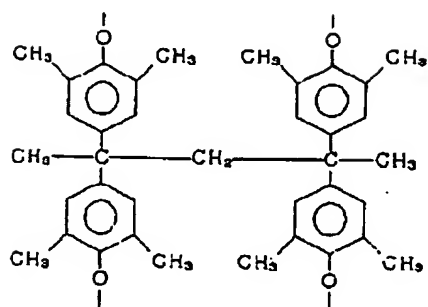


【0015】一般式(I)中のJで表されるポリフェニレンエーテル鎖中には、一般式Aで表される単位その他、次の化5に一般式(B)として表される単位が含まれていてもよい。

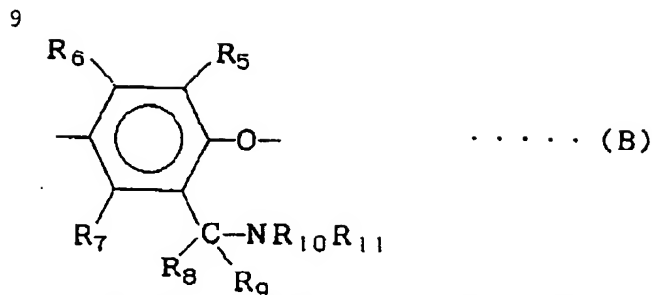
【0016】

【化5】

30

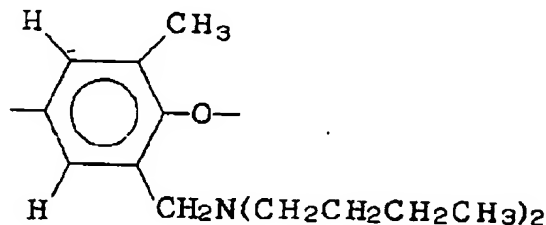


40



〔式中、 $R_5 \sim R_9$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表し、 R_{10} 、 R_{11} が同時に水素である事はない。〕

一般式Bの単位の例としては、



等が挙げられる。

【0017】本発明に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂の特に好ましい例は、2, 6-ジメチルフェノールを単独で酸化重合して得られるホモポリマー、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合から得られるコポリマー、上記2官能性フェノール化合物の共存下に2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合して得られる2官能性ポリフェニレンエーテルである。

【0018】以上述べたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.1~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。溶融樹脂流れを重視する硬化性樹脂組成物、例えば多層配線板用ブリブ
レグとしては、粘度数の小さい樹脂が好ましい。本発明に用いられる(a)成分は、上記のポリフェニレンエーテル樹脂に分子中にオレフィン性不飽和二重結合を一個もしくは二個以上含有する炭素原子数が2~18個の不飽和化合物の1種もしくは2種以上の混合物をラジカル
重合開始剤を用いて、グラフト重合させることにより製造される。上記不飽和化合物の例としては、スチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、 α -メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、ビニルフェノール、ビニルピリジンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリ
ロニトリルなど不飽和ニトリル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルなど不飽和エステル化合物；ブタジエン、イソプレ
ン、1, 3-ペンタジエンなど共役ジエン化合物類；塩

化ビニル、塩化ビニリデンなどハロゲン化ビニル化合物；エチレン、ポリブレンなどオレフィン類等があり、これらの化合物のうち、芳香族ビニル化合物、不飽和ニトリル化合物、不飽和エステル化合物が特に好ましい。

【0019】ラジカル重合開始剤の例としては、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルオキサイド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸ナトリウム等で過酸化物類の1種又は2種以上を上記ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対して0.3~15重量部の範囲で用いる。反応の条件は70~300℃の範囲であり、通常は適当量の有機溶媒を使用して反応させる方法による。

【0020】また、上記のポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和化合物の使用量はポリフェニレンエーテル樹脂60~99.9wt%、不飽和化合物0.1~40wt%の範囲から用途などを考慮して選択する。不飽和化合物は好ましくは0.1~20wt%、さらに好ましくは0.2~10wt%である。不飽和化合物が0.1wt%未満では成膜性が不十分であり、40wt%を越えるとポリフェニレンエーテル自体の優れた誘電特性を損なうので好ましくない。

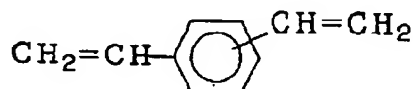
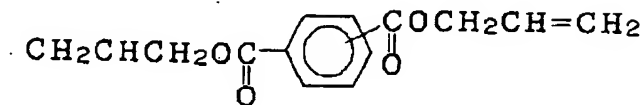
【0021】本発明の硬化性樹脂組成物の(b)成分としては、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエン系樹脂

からなる化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物
 および／またはそのブレポリマーが用いられる。
 【0022】本発明に用いられるジアリルフタレートお
 よびジビニルベンゼンとは、それぞれ次の構造式で表さ*

*れる化合物である。

【0023】

【化6】

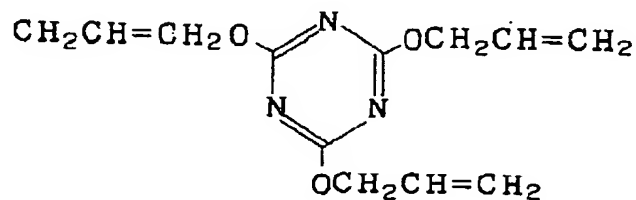
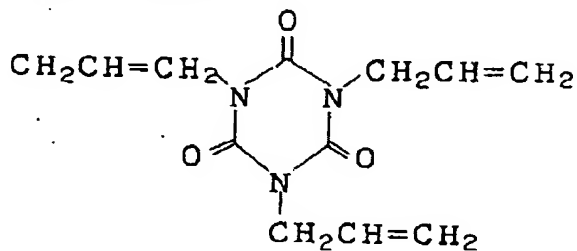


【0024】これらの化合物は、オルト、メタ、パラの
 いずれの異性体も本発明に用いることができる。本発明
 に用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび／また
 はトリアリルシアヌレートとは、それぞれ次の構造式で※

※表される3官能性モノマーである。

【0025】

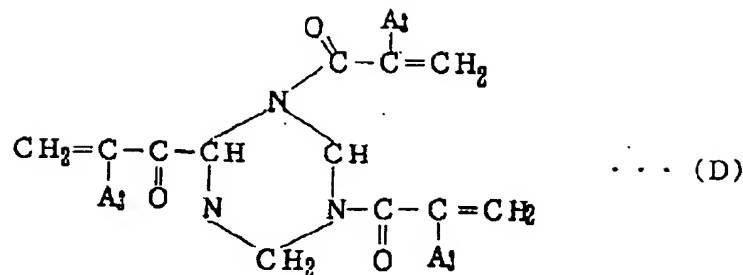
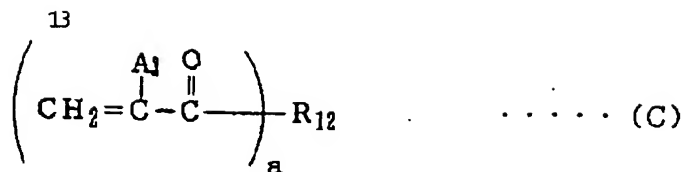
【化7】



【0026】本発明に用いられる多官能性アクリロイル
 化合物および多官能性メタクリロイル化合物とは、次の
 2つの一般式で表される物である。

【0027】

【化8】



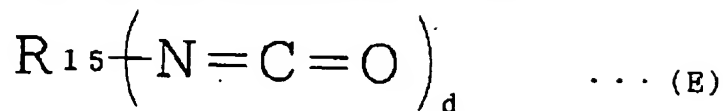
〔式中、aは2～10の整数であり、A₁は水素またはメチル基を表し、R₁₂は多価ヒドロキシ基含有有機化合物の残基を表す。〕

【0028】一般式(C)の多官能性アクリロイルもしくはメタクリロイル化合物R₁₂の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、水素添加ビスフェノールAなどで例示されるアルカンポリオールの残基；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどで例示されるポリエーテルポリオールの残基；キシレングリコール、ビスフェノールAで代表される複数のベンゼン環が橋絡部を介して連結された芳香族性ポリオールおよびこれらの芳香族ポリオールのアルキレンオキサイド付加物などで例示される芳香族ポリオール残基；フェノールとホルムアルデヒドとを反応させて得られるベンゼン多核体(通常、10核体以下のものが好適に用いられる)の残基；エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂から導かれる残基；末端に水酸基を2個以上有するポリエステル樹脂から導かれる残基があり、具体的な化合物としては、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、グリセリントリアクリレート、1, 1, 1-トリメチロールエタントリアクリレート、1, 1, 1-トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 1, 1-トリメチロールブタントリアクリレート、1, 1, 1-トリメチロールペンタントリアクリレート、

20 ート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、1, 4-ヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ビス(アクリロキシシクロヘキサン)プロパン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノールA-ジアクリレート、2, 2-ビス(4-(2-アクリロキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(2-アクリロキシジー(エチレンオキシ)フェニル))プロパン、2, 2-ビス(4-(2-アクリロキシポリ(エチレンオキシ)フェニル))プロパン；フェノール樹脂初期縮合体の多価アクリレート；ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ノボラック系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステルとポリカルボン酸等とアクリル酸とを反応させて得られるエポシアクリレート類；末端に水酸基を2個以上有するポリエステルとアクリル酸とを反応して得られるポリエステルポリアクリレート類；上述したアクリレートがメタクリレート類になったもの；さらにはこれらの化合物の水素原子が例えば2, 2-ジブロモメチル-1, 3-プロパンジオールジメタクリレートのように一部ハロゲンで置換されたもの等が挙げられる。

【0029】一般式(D)の多官能性アクリロイルもしくはメタクリロイル化合物の代表的例としては、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアクリロイル-s-トリア

ジン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリメタクリロイル
-s-トリアジンが挙げられる。本発明に用いられる多
官能性イソシアネートとは、次の一般式で表されるもの*



〔式中、dは2～10の整数であり、R₁₅は2～10価の芳香族または脂肪族性有機基を表す。〕

〔0031〕一般式(E)の多官能性イソシアネートの例としては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、リジンイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等が挙げられる。

〔0032〕これらの多官能性イソシアネートは、種々のブロック剤を用いて多官能性ブロックイソシアネートに変換して用いることもできる。ブロック剤の例としては、アルコール類、フェノール類、オキシム類、ラクタム、マロン酸エステル、アセト酢酸エステル、アセチルアセトン、アミド類、イミダゾール類、亜硫酸塩等公知のものが使用できる。

〔0033〕本発明に用いられる不飽和ポリエステルとは、グリコール類を不飽和多塩基酸および飽和多塩基酸、あるいはこれらの無水物、エステル、酸クロライドと反応させることによってえられるものであり、一般のものが用いられる。グリコール類の代表的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジフロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ジブロモネオペンチルグリコール等が挙げられる。

〔0034〕不飽和多塩基酸の代表的な例としては、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

*である。

〔0030〕

〔化9〕

20

30

40

50

飽和多塩基酸の代表的な例としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テット酸、テトラブロモ無水フタル酸等が挙げられる。

〔0035〕不飽和ポリエステルの詳細については、例えば滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社(1988)を参照のこと。本発明に用いられるエポキシ樹脂とは、一分子中に2個以上のエポキシ基を含有するものであればよく、公知のものが一種のみもしくは二種以上組合せて用いられる。代表的な例としては、フェノール類またはアルコール類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、カルボン酸類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、アミン類またはシアヌル酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、二重結合の酸化によって得られる内部エポキシ樹脂等が挙げられる(これらの詳細については、例えば新保正樹編、「エポキシ樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社(1987)に示されている)。

〔0036〕本発明に用いられるフェノール樹脂とは、1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するものであり、フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフェノール、アミルフェノール、ビスフェノールAなどから単独で、またそれらを併用して合成されるノボラック樹脂、レゾール樹脂を示す。本発明に用いられるポリブタジエン系樹脂とは、特に限定されるわけではないが公知のものが一種のみもしくは二種以上組合せて用いられる。代表的な例としては、1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン等が挙げられる。またポリブタジエンの分子鎖末端もしくは側鎖に官能基を有するものを用いることも可能である。官能基の代表的な例としては、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、ウレタン基、アクリル基、メタクリル基、不飽和酸無水物基等が挙げられる。

〔0037〕本発明の硬化性樹脂組成物の(b)成分と

しては、以上述べた化合物群のうちから1種のみを、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。またこれらの化合物を、後述する公知の触媒、開始剤、硬化剤等の存在下または不存在下で熱、光等により予備反応せしめて得られるプレポリマーも本発明の(b)成分として用いることができる。

【0038】本発明の硬化性樹脂組成物にはこの他スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジルなどの架橋性のモノマー、ポリフェニレンエーテルをはじめとする熱可塑性樹脂を一種または二種以上配合することが可能である。

【0039】以上の(a)、(b)両成分の配合比は広範囲に変化させることができるが、本発明においては両者の合計量を基準にして、(a)成分を98~40重量部、(b)成分を2~60重量部、より好ましくは

(a)成分を95~50重量部、(b)成分を5~50重量部とするのがよい。(b)成分が2重量部未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量部を越えると誘電特性が低下するので好ましくない。

【0040】本発明の硬化性樹脂組成物には、機械的強度を高め、寸法安定性を増大させるために基材を加えることができる。本発明に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維、ポリテトラフルオロエチレン繊維などの合成繊維から得られる織布または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス混織紙などの天然セルロース系布などがそれぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

【0041】本発明の硬化性複合材料における基材の占める割合は、硬化性複合材料100重量部を基準として5~90重量%、より好ましくは10~80重量%さらに好ましくは20~70重量%である。基材が5重量%より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

【0042】本発明の積層体で用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200 μ m、より好ましくは5~105 μ mの範囲である。上記の(a)、

(b)成分を混合する方法としては、二者を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行なう熔融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメ

タン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；テトラヒドロフランが単独であるいは二種以上を組み合わせ用いられる。

【0043】本発明の硬化性樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて成形、硬化させてもよい。成形方法は特に限定されない。通常は、硬化性樹脂組成物を上述した溶媒に溶解させ好みの形に成形するキャスト法、または硬化性樹脂組成物を加熱熔融し好みの形に成形する加熱熔融法が用いられる。上述したキャスト法と加熱熔融法は単独で行なってもよい。またそれぞれを組み合わせで行なってもよい。例えば、キャスト法で作成された本発明の硬化性樹脂組成物のフィルムを数~数十枚積層し、加熱熔融法、例えばプレス成形機で加熱熔融し、本発明の硬化性樹脂組成物のシートを得ることができる。

【0044】本発明の硬化性複合材料を製造する方法としては、例えば本発明の(a)、(b)成分と必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。含浸は浸せき(ディッピング)、塗布等によって行なわれる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

【0045】本発明の硬化性複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等一般のものが使用できる。本発明の硬化性樹脂組成物は後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の反応温度を低くしたり不飽和基の架橋反応を促進する目的でラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。

【0046】本発明の硬化性樹脂組成物に用いられるラジカル開始剤の量は(a)成分と(b)成分の和を基準として0.1~10重量%、好ましくは0.1~8重量%である。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルキシルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジキシルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキ

シ)ブタン、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサシ、ジ(トリメチルシリル)パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として使用できる。しかし、本樹脂組成物の硬化に用いられる開始剤はこれらの例に限定されない。

【0047】またエポキシの硬化剤を使用させてもよい。硬化剤としては、通常のエポキシ樹脂の硬化剤、例えばポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリフェノール系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、アニオン重合型触媒型硬化剤、カチオン重合型触媒型硬化剤、潜在型硬化剤等が使用できる(詳細は、例えば新保正樹編「エポキシ樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社(1987)、室井宗一、石村秀一著「入門エポキシ樹脂」高分子刊行会(1988)等に示されている)。

【0048】本発明の硬化性樹脂組成物は、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない範囲の量の充填剤や添加剤を配合して用いることができる。充填剤は繊維状であっても粉末状であってもよく、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、塗料、着色剤等が挙げられる。また難燃性の一層の向上を図る目的で塩素系、臭素系、リン系の難燃剤や、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $NbSO_3 \cdot 1/4H_2O$ 等の難燃助剤を併用することもできる。基材を含む複合材料では、臭化ジフェニルエーテルと酸化アンチモンの組み合わせが好ましく用いられる。さらには、他の熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂を一種または二種以上配合することも可能である。

【0049】本発明の硬化樹脂組成物は、以上に述べた硬化性樹脂硬化物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。加熱により硬化を行なう場合その温度は、ラジカル開始剤、硬化剤の有無やその種類によっても異なるが、 $80 \sim 300^\circ C$ 、より好ましくは $120 \sim 250^\circ C$ の範囲で選ばれる。また時間は、1分～10時間程度、より好ましくは1分～5時間である。

【0050】得られた硬化樹脂組成物は、赤外吸収スペクトル法、高分解能固体核磁気共鳴スペクトル法、熱分解ガスクロマトグラフィー等の方法を用いて樹脂組成を解析することができる。本発明の硬化複合材料はフィルム状、あるいは少なくとも1種類の金属箔と、少なくとも片面に上述の金属箔を張り合わせた硬化樹脂組成物から構成される積層体として使用されることが可能である。

【0051】本発明の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば該硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。また一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行なわれるが、両者をそれぞれ単独で行なってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。

【0052】成形および硬化は、温度 $80 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.1 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ 、時間1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度 $120 \sim 250^\circ C$ 、圧力 $1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、時間1分～5時間の範囲で行なうことができる。本発明において積層体とは、本発明の硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。ここで用いられる金属箔としては、前述したように例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが $5 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $5 \sim 105 \mu m$ の範囲である。

【0053】本発明の積層体を製造する方法としては、例えば本発明の硬化性複合材料と、金属箔を目的に応じて層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。積層体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。

【0054】また本発明の硬化複合材料と金属板より構成される積層板および、金属箔、硬化複合材料、および金属板より構成される金属張り積層板も製造できる。積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。金属張り積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料を介して金属箔が積層される。この際金属箔は最表層として用いられるが、最表層以外に中間層として用いてもよい。

【0055】上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。金属箔および金属板の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発明の硬化複合材料と同様の条件で行なうことができる。

【0056】

【実施例】以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に

限定するものではない。

【0057】

【合成例1】30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部、スチレン60重量部、エチルベンゼン110重量部およびジ-*t*-ブチルパーオキサイド6重量部を100℃で攪拌しながら均一に溶解した後、窒素ガスを吹き込んで反応系内の酸素ガスを追い出した。反応器内温が145～150℃の間に保たれるようにコントロールしながら2.5時間重合した後、内容物を取り出し減圧乾燥機を用いて180℃で14時間乾燥してエチルベンゼンおよび未反応のスチレンを除去してグラフトポリフェニレンエーテル樹脂を得た。

【0058】このグラフトポリフェニレンエーテル樹脂のポリスチレンの含有量は赤外線吸収スペクトル分析から9wt%であった。この反応生成物をAとする。

【0059】

【合成例2】合成例1と同様の方法で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.60のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)150重量部、メチルアクリレート64重量部、エチルベンゼン180重量部およびジ-*t*-ブチルパーオキサイド6重量部を仕込み100℃で攪拌しながら均一に溶解した後、窒素ガスを吹き込んで反応系内の酸素ガスを追い出した。反応器内温が150℃前後に保たれるようにコントロールしながら2.5時間重合した後、内容物を取り出し減圧乾燥機を用いて180℃で21時間乾燥してエチルベンゼンおよび未反応のメチルメタアクリレートを除去してグラフトポリフェニレンエーテル樹脂を得た。赤外線吸収スペクトル分析からポリメチルメタアクリレート含有量は5wt%であった。この反応生成物をBとする。

【0060】

【実施例1～2】

硬化性樹脂組成物および硬化樹脂組成物

Aとトリアリルイソシアヌレートまたはオルトジアリルフタレートを表1に示した組成でクロロホルムを使用して溶解キャストする。実施例1、2はフィルム状になる。そこで、100 μ mのフィルムを作成し、それを13枚重ね、プレス成形機により200℃、2時間の条件で成形、硬化した。この硬化物は、トリクロロエチレン中で5分間煮沸しても反りおよび外観の変化は認められず寸法安定性は良好であり、耐薬品性がでた。

【0061】

【比較例1】Aの代わりにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)($\eta_{sp}/c=0.56$)を用いて、硬化性化合物と開始剤を用いて、表1の組成で実施例1～2と同じ操作でキャストしたが、成膜性がなくフィルムができなかった。

【0062】

【比較例2】Aと開始剤のみを用いて、表1の組成で実施例1～2と同じ操作を繰り返した。成膜性がありフィルムはできたが、成形、硬化したものをトリクロロエチレン中で5分間煮沸したところ、膨潤と反りが認められ、耐薬品性がなかった。

【0063】

【実施例3～8】

硬化性複合材料

表2に示した組成で各成分をトリクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液にガラスクロスを含浸を行い、エアーオープン中で乾燥させた。表面が平滑で外観の良好なブリブレグが得られた。

【0064】積層体

成形後の厚みが約0.8mmになるように上記の硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ35 μ mの銅箔を置いてプレス成形機により成形硬化させて積層体を得た。各実施例の硬化条件を表3に示した。圧力はいずれも40kg/cm²とした。

【0065】このようにして得られた積層体の諸物性を以下の方法で測定した。

1. 耐トリクロロエチレン性

銅箔を除去した積層体を25cm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、外観の変化を目視により観察した(JISC 6481に準拠)。

2. 誘電率、誘電正接

1MHzで測定を行なった(JISC 6481に準拠)。

3. ハンダ耐熱性

銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒浮かべ、外観の変化を目視により観察した(JISC 6481に準拠)。

4. 銅箔引き剥し強さ

積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して垂直なる方向に50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した(JISC 6481に準拠)。

【0066】

【比較例3～5】AまたはBの代わりに $\eta_{sp}/c=0.56$ のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を用いて同様の操作を行い、積層板を作製した。この積層板の耐トリクロロエチレン性を測定したところ、表面の著しい白化とガラスクロスの露出が認められた。

【0067】

【表1】

	組成(重量部) 注1)				注2) 成膜性	硬化条件		注3) 耐トリクロロ エチレン性
	ポリフェニレン エーテル樹脂	グラフトポリフェニレン エーテル樹脂	硬化性化合物	開始剤		温度 (℃)	時間 (hr)	
実施例1	—	80 (A)	20 (a)	3 (c)	○	200	2	○
実施例2	—	80 (A)	20 (b)	3 (c)	○	200	2	○
比較例1	80	—	20 (a)	3 (c)	×	—	—	—
比較例2	—	100 (A)	—	3 (c)	○	200	2	×

- 注1) a: トリアリルイソシアヌレート
b: オルトジアリルフタレート
c: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3
注2) ○: フィルムができた。
×: フィルムができなかった。
注3) ○: 外観は良好であった。
×: 膨潤、反りが認められた。

【0068】

* * 【表2】

	組成(重量部) 注1)				基材 注2) (重量%)
	ポリフェニレン エーテル樹脂	グラフトポリフェニレン エーテル樹脂	硬化性化合物	開始剤	
実施例3	—	80 (A)	20 (a)	3 (d)	45
実施例4	—	80 (A)	20 (b)	3 (d)	35
実施例5	—	40 (A)	60 (c)	3 (e)	35
実施例6	—	80 (B)	20 (a)	3 (d)	45
実施例7	—	80 (B)	20 (b)	3 (d)	35
実施例8	—	40 (B)	60 (c)	3 (e)	35
比較例3	80	—	20 (a)	3 (d)	45
比較例4	80	—	20 (b)	3 (d)	35
比較例5	40	—	60 (c)	3 (e)	35

- 注1) a: トリアリルイソシアヌレート
b: オルトジアリルフタレート
c: 不飽和ポリエステル
d: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3
e: t-ブチルパーオキシベンゾエート
注2) 種類はEガラスクロス

【0069】

【表3】

	硬化条件		注1) 耐トリクロロエチレン性	誘電率	誘電正接	注1) ハンダ 耐熱性	銅箔引き剥し強さ (kg/cm)
	温度 (°C)	時間 (hr)					
実施例3	200	1	○	2.9	0.003	○	1.4
実施例4	200	1	○	3.0	0.004	○	1.3
実施例5	200	0.5	○	3.5	0.005	○	1.2
実施例6	200	1	○	3.1	0.004	○	1.3
実施例7	200	1	○	3.1	0.005	○	1.2
実施例8	200	0.5	○	3.6	0.006	○	1.1
比較例3	200	1	×	2.9	0.003	×	1.4
比較例4	200	1	×	2.9	0.004	×	1.5
比較例5	200	0.5	×	3.4	0.004	×	1.4

注1) ○: 外観は良好であった。

×: 表面が白化し、ガラスクロス露出が認められた。

【0070】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は優れた成膜性を示すと同時に硬化体および積層体は良好な耐薬品性と優れた誘電特性を兼ね備えた材料である。この他、耐熱性、金属との接着性、寸法安定性、あるいは熱放散性等の諸物性においてバランスのとれた特性を示す。

【0071】従って本発明の材料は、電気産業、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁*

*材料、耐熱材料等として用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、セミリジット基板、金属ベース基板、多層プリント基板用プリプレグとして好適に用いられる。また本発明の材料は、その耐熱耐吸湿絶縁性の故に線間100 μ m以下の高密度回路基板、相関絶縁層の厚み200 μ m以下の多層回路基板、実装用回路基板用の接着剤として良好に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C08L 61/06

63/00

// C08F 299/02

識別記号

LNB

NJN

MRS

片内整理番号

8215-4J

8830-4J

7442-4J

F I

技術表示箇所